

УДК 535.3

ОПТИЧЕСКИЕ АНТЕННЫ ДЛЯ СУБВОЛНОВОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ГИГАНТСКОГО УСИЛЕНИЯ ЛАЗЕРНОГО СВЕТА

А.М. Рогов, В.Е. Васильченко, С.С. Харинцев, М.Х. Салахов

Аннотация

В работе рассматривается электрохимический метод создания субволновых конусообразных оптических антенн для спектроскопических исследований объектов в нанометровом диапазоне. Разработанная электрохимическая ячейка и анализ кинетики тока травления дают возможность улучшить воспроизводимость радиуса кривизны кончика золотых зондов и их формы до 95%. Способность золотых зондов усиливать сильно сжатое лазерное поле в инвертированной оптической схеме за счет плазмонного эффекта проверяется с помощью ближнеполевой раман-спектроскопии и микроскопии одностенных углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: оптические антенны, субволновые металлические зонды, фотоника, нанооптика, плазмоника, ближнее поле, субволновая безапертурная оптическая спектроскопия, усиленная зондом раман-спектроскопия, флуоресценция.

Введение

Оптические антенны – это устройства для преобразования электромагнитного излучения в видимом диапазоне в локализованное излучение и обратно. Они усиливают взаимодействие между светом и веществом на несколько порядков и локализуют энергию электромагнитного излучения в субволновом диапазоне. С помощью оптических антенн удалось преодолеть дифракционный предел Аббе, что привело к новым возможностям в современной оптической спектроскопии и микроскопии [1, 2]. Благодаря указанным свойствам субволновые оптические антенны позволяют детектировать высокочастотные пространственные особенности и анализировать электронную, колебательную и вращательную структуру наноразмерных объектов (молекул, квантовых точек, квантовых проволок и т. д.). Этот эффект основан на взаимодействии коллективных колебаний электронов проводимости в металлических частицах (наноструктурах) со светом или на возбуждении локализованных поверхностных плазмонов [1–5]. Свойства локализованных плазмонов критически зависят от формы наночастиц, что позволяет селективно «настраивать» систему резонансов на эффективное взаимодействие между светом и элементарными квантовыми системами.

В настоящей работе мы рассмотрим электрохимический метод травления золотой проволоки с пульсирующим постоянным напряжением для создания конусных оптических антенн для проведения ближнеполевых оптических измерений субволновых структур.

1. Электрохимическое травление золотых зондов

Одной из ключевых задач в современной фотонике является разработка технологии изготовления субволновых оптических антенн (металлических зондов) для

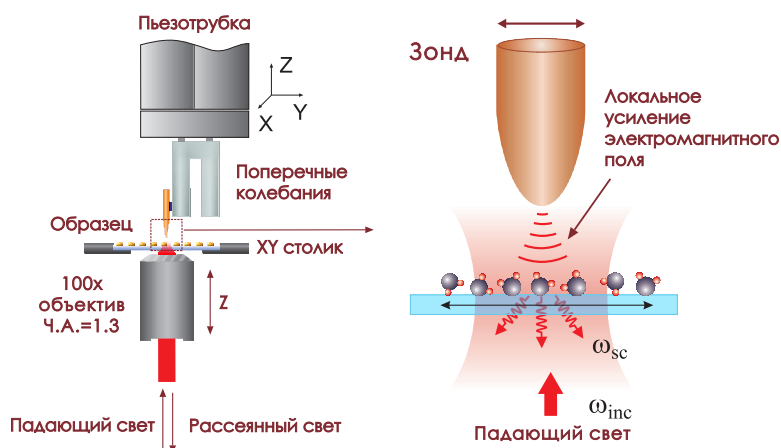


Рис. 1. Схема взаимодействия металлического зонда и исследуемого образца

исследования наноразмерных объектов оптическими и спектроскопическими методами с субволновым пространственным разрешением.

Основной задачей является получение воспроизводимой кривизны зонда с учетом его нелинейно-оптических свойств для достижения максимального эффекта локализации и усиления электромагнитного поля. Первый этап включает разработку потенциометра для электрохимического травления золотой проволоки с возможностью автоматического размыкания цепи в момент отрыва нижней части проволоки. На втором этапе выполняется поиск оптимальных режимов травления, обеспечивающих воспроизводимые результаты. На третьем этапе изучается влияние параметров оптических антенн (размера, формы и т. д.) на локализацию и усиление электромагнитного поля.

Контроль положения зонда над образцом осуществляется в режиме микроскопии латеральных сил (см. рис. 1). Для этой цели зонд прикрепляется к кварцевому резонатору, который совершает поперечные колебания. Среднее расстояние между зондом и образцом составляет 5–10 нм. Ближнеполевое картирование исследуемого объекта осуществляется путем дискретного сканирования столиком в XY-плоскости. Во время сканирования сохраняется положение зонда относительно лазерного пятна. Рассеянный и отраженный свет собирается тем же самым объективом и направляется назад по тому же оптическому пути (см. рис. 1). Область локализации электромагнитного поля под кончиком иглы определяется его размером. Однако из-за размерных эффектов возбуждения локализованных плазмонов усиление поля может существенно измениться при фиксированной длине возбуждения.

На рис. 2, А показано оптическое изображение золотого зонда, приклеенного к кварцевому резонатору с основной резонансной частотой 32.7 кГц. Изображение кончика иглы, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-1200 CX, демонстрируется на рис. 2, Б. Для «связывания» металлического зонда с одной из продольных компонент сильно сжатого лазерного поля (TE_{00}) необходимо выполнить растровое сканирование зондом по лазерному пятну. В тех областях, где вектор электрического поля параллелен оси зонда, происходит резонансное поглощение энергии, обусловленное коллективной раскачкой свободных электронов в металлическом зонде. Для линейной поляризации мы наблюдаем два минимума на краях лазерного пятна, ориентированных по направлению поляризации (см. рис. 2, В).

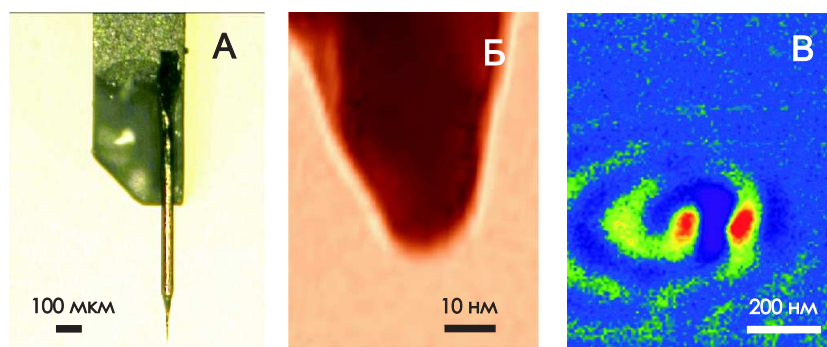


Рис. 2. А – золотой зонд, приклеенный к кварцевому резонатору, Б – кончик иглы, В – оптический отклик при сканировании зонда по лазерному пятну

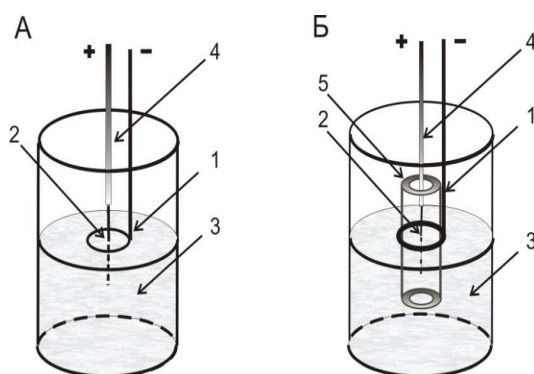


Рис. 3. Схема электрохимической ячейки для травления золотых игл: А – без внутреннего стакана, Б – с внутренним стаканом 5

За последнее время предложено большое количество методов и режимов электрохимического травления, основной задачей которых является создание безапертурных зондов с воспроизводимыми размером и формой и, следовательно, обеспечивающих возбуждение локализованных поверхностных плазмонов [6–9]. Типичная схема электрохимической ячейки представлена на рис. 3, А. Золотой кольцевой электрод 1 погружен наполовину в раствор 3. В качестве рабочего электролита в работе использовался раствор из 37%-ной соляной кислоты и этилового спирта в пропорции 1:1. В центральную часть кольца погружается золотая проволока 2 (99.999%, отожженная и протянутая, GoodFellow) диаметром 100 мкм на глубину 2–3 мм. Золотая проволока 2 прикреплена к микрометрической подвижке 4, которая позволяет выполнять операции погружения и вытаскивания проволоки из раствора. Управление напряжением и регистрация тока травления осуществлялись с помощью ЦАП/АЦП Lcard E14-140. Процесс травления наблюдается в оптический микроскоп или в микроскоп со встроенной CCD-камерой. Важно отметить, что задача является многопараметрической – на качество оказывают влияние такие факторы, как текстура проволоки, режим травления, стабильность температуры и др. Поэтому добиться воспроизводимых результатов (более 50% зондов должны обеспечивать плазмонный эффект) до сих пор не удалось.

In situ анализ показал, что травление золотой проволоки сопровождается образованием газовых пузырьков Cl_2^- и выпадением осадка в виде гидратированного иона хлораурита $[\text{AuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Пассивация поверхности проволоки анионами

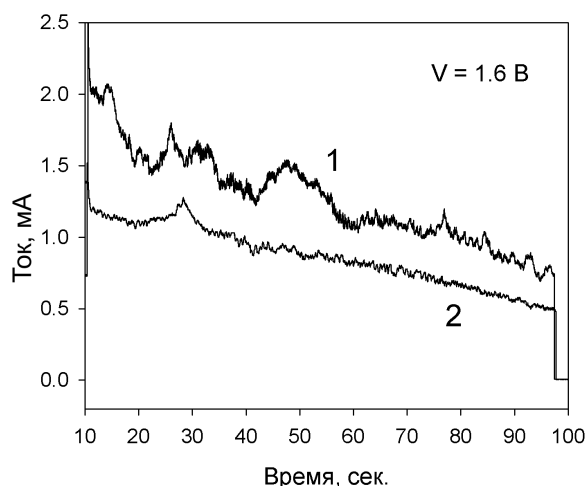


Рис. 4. Кинетика тока через иглу при постоянном напряжении $V = 1.6$ В, для двух случаев: 1 – «старая» ячейка (см. рис. 3), 2 – «новая» ячейка (см. рис. 5)

хлора и дальнейшее растворение солей хлораурита приводит к случайным пульсациям тока травления (см. рис. 4, кривая 1).

Другой причиной осцилляций тока травления является колебание осесимметричного мениска, который образуется вокруг проволоки. По мере погружения проволоки в жидкость происходит изменение формы поверхности жидкости на границе трех фаз (твердое тело/жидкость/газ). Динамика мениска в процессе травления играет ключевую роль при формировании формы зонда. Подавая на электроды постоянную разность потенциалов, мы наблюдаем подъем мениска. В предельном случае, когда диаметр d проволоки много меньше капиллярной длины a , ($a = \sqrt{\gamma/\rho g}$, γ – тензор поверхностного натяжения, ρ – плотность жидкости), высота мениска определяется в случае полного смачивания формулой $h(x) \cong d \ln(2a/d)$. Форма мениска в пренебрежении силой тяжести имеет вид катаноида: $y(x) \cong d \operatorname{ch}^{-1}(x/d)$. Идея создания острой конусообразной иглы заключается в том, что травление в мениске является наиболее интенсивным. Поэтому качество металлического зонда (размер и форма) критически зависит от динамики мениска. В процессе травления проволока непрерывно уменьшается в диаметре, вследствие чего поверхность мениска и его высота меняются. Эксперименты показывают, что кинетика травления индивидуальна для каждой иглы.

Важным этапом при травлении иглы является отрыв нижней части (погруженной в раствор) проволоки. Чтобы избежать эффекта подтравливания иглы, необходимо автоматически размыкать электрическую цепь в момент отрыва нижней части проволоки. Однако даже при выполнении этого условия в некоторых случаях между кончиком иглы и поверхностью раствора образуется микромениск, существующий в течение 2–4 с.

Завершающим этапом электрохимического травления является образование осесимметричной капли раствора, который необходимо удалить с помощью дистиллированной воды.

Для того чтобы избежать и/или уменьшить вышерассмотренные эффекты, было предложено модифицировать электрохимическую ячейку, как это показано на рис. 3, Б. Основное отличие от «старой» ячейки состоит в том, что между электродами помещается стеклянный стакан 5 (см. рис. 3, Б), благодаря которому

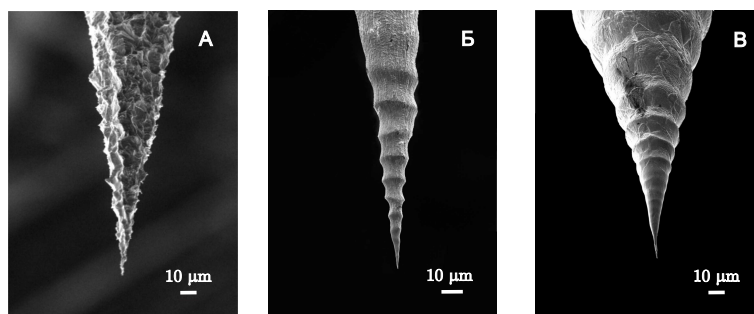


Рис. 5. SEM-изображения зондов, полученных при травлении с постоянным напряжением: А – $V = 1.4$ В, Б – $V = 1.7$ В, В – $V = 1.9$ В

сопротивление току в области мениска становится максимальным, тогда как в первом варианте оно минимально.

Изучение кинетики тока через иглу показывает, что процесс травления в модифицированной ячейке становится «стационарным» (см. рис. 4, кривая 2). Спектральная мощность флуктуации тока смещается в высокочастотную часть спектра. Важно отметить, что при многократном повторении эксперимента кривая в статистическом смысле не меняется. На рис. 5 приведены SEM-изображения зондов (EVO 50 XVP CARL ZEISS), полученные при разных значениях разности потенциалов. При малых напряжениях (менее 1.5 В) наблюдается рыхлая структура конуса. На кончике зонда можно наблюдать нерегулярную структуру, состоящую из множества наноразмерных волосков. Вопрос об эффективности таких зондов с точки зрения возбуждения плазмонного резонанса в сильно сфокусированном лазерном поле остается открытым. С другой стороны, такие зонды могут найти применение в сканирующей туннельной микроскопии.

При увеличении напряжения поверхность конуса сглаживается и в диапазоне напряжений $1.5 \div 2.0$ В появляется ступенчатая структура (см. рис. 5, Б). Геометрия ступенек также меняется – от резко выраженных форм до плавных. При напряжениях выше 2.0 В ступеньки исчезают, а игла становится гладкой.

Однако при дальнейшем повышении напряжения форма конуса начинается неконтролируемым образом изменяться. По этой причине был выбран вышеуказанный диапазон напряжений.

Для устранения эффекта пассивации ионами хлораурита необходимо с помощью внешнего воздействия (механического, электрического или др.) уменьшить концентрацию образующихся солей. Это обеспечит стационарный процесс травления, и следовательно, улучшается воспроизводимость параметров зонда.

В нашем эксперименте мы подавали постоянное напряжение на иглу в форме импульсов длительностью 250 мс (см. рис. 6, А). Амплитуда менялась между двумя значениями: 1.5 и 1.9 В, скважность – 50%.

Эта процедура необходима для того, чтобы управляемым образом менять высоту мениска. Таким образом, игла травится при напряжении $V = 1.9$ В в течение 250 мс, после чего напряжение падает и начинается процесс релаксации. При напряжении $V = 1.5$ В пассивация поверхности зонда не возникает. Как видно из рис. 6, Б, ток медленно нарастает до уровня насыщения. Спадающий характер кинетической кривой при напряжении $V = 1.9$ В обусловлен тремя процессами: а) инерционным подъемом мениска при изменении напряжения на игле, б) изменением диаметра проволоки при травлении и в) пассивацией солями хлораурита поверхности иглы. Из-за последнего эффекта на рис. 6, Б можно наблюдать неравномерное от импульса к импульсу изменение тока.

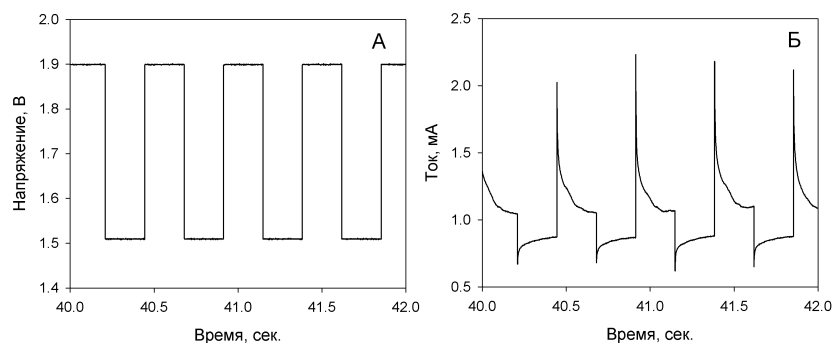


Рис. 6. А – импульсное напряжение, Б – кинетика тока через иглу

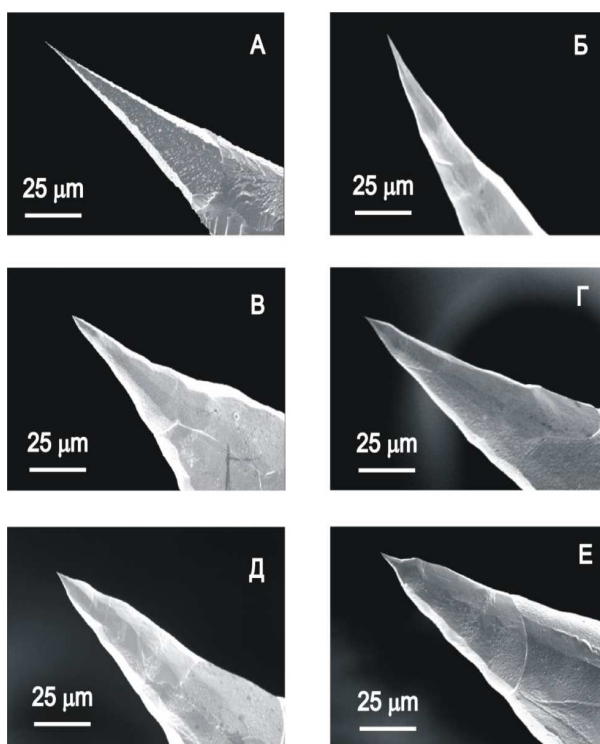


Рис. 7. Изображения зондов (см. текст)

Путем изменения длительности импульсов можно менять режим травления, что приводит к разной геометрии зондов. На рис. 7 приведены изображения зондов, полученные при напряжениях с разной длительностью режимов при заданном периоде, равном 250 мс: А – 10%/90%; Б – 25%/75%; В – 50%/50%; Г) 75%/25%; Д – 90%/10%; Е – 100%/0%. На рис. 2, А, Б показаны изображения иглы и его кончика соответственно, полученные с помощью модифицированной электрохимической ячейки при импульсном напряжении с амплитудами 1.5 и 1.9 В. Радиус кривизны зонда составляет порядка ~ 11 нм. Дополнительно улучшить качество иглы можно с помощью технологии травления ионным пучком.

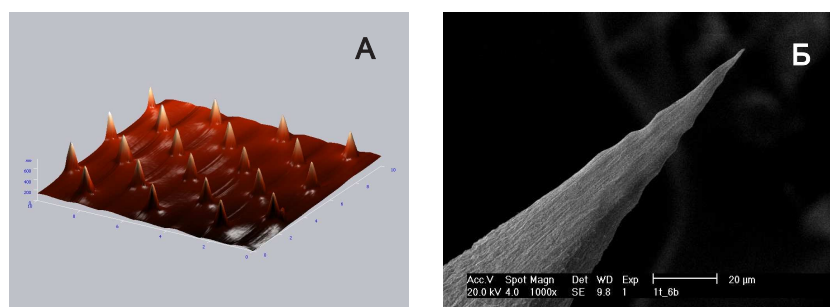


Рис. 8. А – топография калибровочной решетки (TGT1 NT-MDT) в режиме латеральных сил, Б – изображение зонда, с помощью которого была получена топография

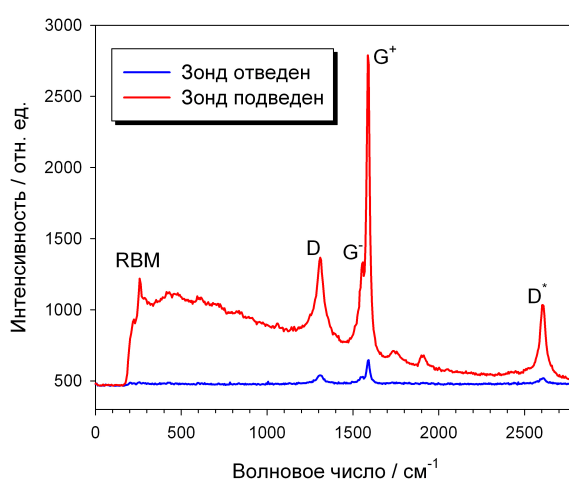


Рис. 9. Раман-спектры от одностенных углеродных нанотрубок, когда зонд взаимодействует с образцом и когда не взаимодействует

Недеструктивный подвод иглы к образцу проверялся путем сканирования в режиме латеральных сил калибровочной решетки (TGT1 NT-MDT) (см. рис. 8) с помощью зондовой нанолaborатории «ИНТЕГРА СПЕКТРА».

2. Ближнеполевая раман-спектроскопия и микроскопия

Полученные оптические антенны были использованы при картировании одностенной углеродной нанотрубки в режиме микроскопии латеральных сил с помощью зондовой нанолaborатории «ИНТЕГРА СПЕКТРА» в инвертированной оптической схеме. Углеродные нанотрубки, которые представляют собой трубчатую графитовую структуру с диаметром 1.5 нм и длиной до нескольких микрон, являются идеальными одномерными структурами для тестирования пространственного разрешения и изучения особенностей раман-спектров в зависимости от их диаметра, хиральности, энергии возбуждения, поляризации и др.

Раман-спектры от пучка углеродных нанотрубок, полученные с использованием зонда и без него в режиме микроскопии латеральных сил, изображены на рис. 9. Радиус кривизны зонда, полученного методом электрохимического травления золотой проволоки (диаметр 100 мкм), составлял ~ 11 нм. Мощность лазерного линейно-

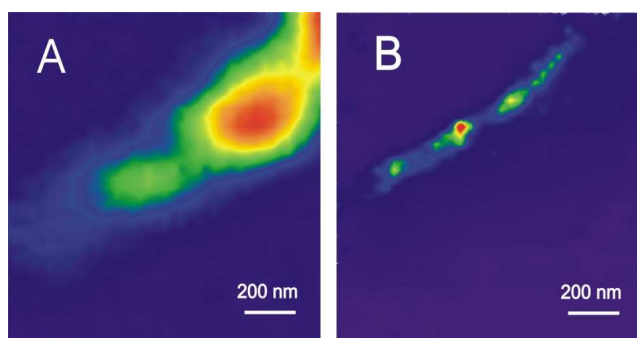


Рис. 10. Раман-изображение одностенной углеродной нанотрубки: А – без зонда; В – с зондом

поляризованного света (длина волны $\lambda = 632.8$ нм) на образце была 100 мкВт, время регистрации спектра составляло 5 с.

На рис. 9 отмечены пять характеристических колебаний: 1) RBM (263 см^{-1}), 2) D (1318 см^{-1}), 3) G^- (1580 см^{-1}), 4) G^+ (1594 см^{-1}) и 5) D^* (2600 см^{-1}). Спектральное разрешение составляло 2.2 см^{-1} при использовании дифракционной решетки с 200 штрих/мм. На основе анализа линии RBM можно определить диаметр нанотрубки (колебания атомов углерода совершаются в радиальном направлении), ее структуру (n, m) (где (n, m) – атомные координаты единичной ячейки) и соответственно, хиральность. Двойная линия G^\pm дает информацию о типе нанотрубки: металлическая или полуметаллическая. По невязке $|G^+ - G^-|$ можно также определить диаметр нанотрубки, поскольку G^- -колебание обусловлено движением атомов углерода в тангенциальном направлении перпендикулярном оси нанотрубки. Структурные дефекты и неупорядоченности определяются параметрами D-линии или ее первым обертоном (D^*).

На основе полученных спектров можно оценить коэффициенты усиления для некоторых упомянутых выше характеристических линий: 178 (RBM), 88 (D), 228 (G^+) (оценки были получены без учета поправочного множителя, связанного с геометрией зонда и размером лазерного пятна). Таким образом, рамановское усиление неоднородно для разных спектральных линий.

На рис. 10 приведены ближнеполевые раман-изображения пучка одностенных трубок для G-линии (1594 см^{-1}). Усиление сигнала составляет 100. Это доказывает наличие плазмонного резонанса на кончике иглы. Пространственное разрешение составляет 30 нм.

Несмотря на то что в последнее время многим исследователям [1–5] удалось добиться значительного усиления рамановского сигнала (до трех порядков), с одной стороны, и улучшить пространственное разрешение до нескольких нанометров (до 10 нм [4]), с другой, говорить о потоковых измерениях при решении прикладных задач (например, в химии и биологии) еще рано. Это связано прежде всего с многопараметрическим характером данного метода. Наибольшую сложность представляет влияние формы и размера зонда на усиление рамановского сигнала. Поэтому одной из актуальных задач субволновой оптической спектроскопии высокого разрешения является изучение влияния геометрии металлического зонда и кристаллографической ориентации его кончика на возбуждение локализованных поверхностных плазмонов.

Заключение

В работе показано, что использование модифицированной электрохимической ячейки с импульсным постоянным напряжением позволяет создавать контролируемым путем конусные оптические антенны для гигантского усиления и субволновой локализации лазерного света. Данный метод также может быть использован для создания воспроизводимых квантовых металлических проволок и плазмонных волноводов для транспорта энергии в наноразмерные объекты.

Summary

A.M. Rogov, V.E. Vasilchenko, S.S. Kharintsev, M.Kh. Salakhov. Optical Antennas for Sub-Wavelength Localization and Giant Enhancing Light.

This paper focuses on an electrochemical etching method for producing sub-wavelength tapered optical antennas to probe intrinsic vibrational modes of a specimen on the nanoscale. A new electrochemical cell and in situ etching current kinetics allow ones to improve the yield of tips with a well-defined geometry up to 95%. A capability of gold tips to enhance highly focused laser light due to the plasmonic effect is evidenced by near-field Raman spectroscopy and microscopy of a bundle of single-walled carbon nanotubes.

Key words: optical antennas, sub-wavelength metal probes, photonics, nano-optics, plasmonics, near field, sub-wavelength apertureless optical spectroscopy, tip-enhanced Raman spectroscopy, fluorescence.

Литература

1. *Courjon D.* Near-field microscopy and near-field optics. – London: Imperial College Press, 2003. – 317 p.
2. *Kawata S., Ohtsu M., Irie M.* Nano-optics. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. – 321 p.
3. *Prasad P.N.* Nanophotonics. – N. Y.: John Wiley & Sons, 2004. – 419 p.
4. *Novotny L., Stranick S.J.* Near-field optical microscopy and spectroscopy with pointed probes // *Ann. Rev. Phys. Chem.* – 2006. – V. 57. – P. 303-331.
5. *Kharintsev S.S., Hoffmann G.G., Dorozhkin P.S., de With G., Loos J.* Atomic force and shear force based tip-enhanced Raman spectroscopy and imaging // *Nanotechnology.* – 2007. – V. 18, No 31. – P. 315502-1–315502-9.
6. *Billot L., Berguiga L., de la Chapelle M.L., Gilbert Y., Bachelot R.* Production of gold tips for tip-enhanced near-field optical microscopy and spectroscopy: analysis of the etching parameters // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 31, No 2. – P. 139–145.
7. *Ren B., Picardi G., Pettinger B.* Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching // *Rev. Sci. Instrum.* – 2004. – V. 75, No 4. – P. 837–841.
8. *Gingery D., Bühlmann P.* Single-step electrochemical method for producing very sharp Au scanning tunneling microscopy tips // *Rev. Sci. Instrum.* – 2007. – V. 78, No 11. – P. 113703-1–113703-4.
9. *Eligal L., Culfaz F., McCaughan V., Cade N.I., Richards D.* Etching gold tips suitable for tip-enhanced near-field optical microscopy // *Rev. Sci. Instrum.* – 2009. – V. 80, No 3. – P. 033701-1–033701-3.

Поступила в редакцию
18.05.10

Рогов Алексей Михайлович – аспирант кафедры оптики и нанофотоники Казанского (Приволжского) федерального университета.

Васильченко Валерия Евгеньевна – аспирант кафедры оптики и нанофотоники Казанского (Приволжского) федерального университета.

Харинцев Сергей Сергеевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики и нанофотоники Казанского (Приволжского) федерального университета.
E-mail: *skharint@gmail.com*

Салахов Мякзюм Халимуллович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой оптики и нанофотоники Казанского (Приволжского) федерального университета.